

Requested Patent: JP2001144063A

Title: POLISHING METHOD ;

Abstracted Patent: JP2001144063 ;

Publication Date: 2001-05-25 ;

Inventor(s):

KAMIGATA YASUO; KURATA YASUSHI; UCHIDA TAKESHI; TERASAKI HIROKI;
IGARASHI AKIKO ;

Applicant(s): HITACHI CHEM CO LTD ;

Application Number: JP19990323998 19991115 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: H01L21/304; B24B37/00 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polishing method capable of suppressing the occurrence of dishing and forming a metallic film buried pattern highly reliably, by maintaining a high CMP speed and reducing the etch rate sufficiently by means of temperature adjustment during polishing.**SOLUTION:** In a method of polishing a substrate, the substrate which has a metallic film with asperities formed on its surface is urged onto a polishing cloth stuck to a support assembly, and the substrate and the support assembly are moved relative to each other while supplying a metal polishing solution onto the polishing cloth, whereby the metallic film is polished to planarize the asperities on its surface. In this method, the metal polishing solution contains benzotriazole or at least one kind of its derivatives, and the metallic film is polished at temperatures ranging from 35 deg.C to 70 deg.C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-144063

(P2001-144063A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 X 3 C 0 5 8
			6 2 2 C
			6 2 2 R
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	J

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-323998

(22) 出願日 平成11年11月15日 (1999. 11. 15)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 上方 康雄

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72) 発明者 倉田 靖

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 研磨中の温度調整により、高いCMPによる研磨速度を維持し、エッチング速度を十分に低下させることにより、ディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする研磨方法を提供する。

【解決手段】 表面に凹凸の有る金属膜を有する基板を支持基体に貼り付けた研磨パッドに押し付け、研磨パッド上に金属用研磨液を供給しながら前記基板と前記支持基体とを相対的に動かすことにより、前記金属膜を研磨し表面の凹凸を平坦化する研磨方法において、前記金属用研磨液にベンゾトリアゾールまたはその誘導体の少なくとも1種を含み、前記金属膜の研磨を35℃～70℃の温度範囲で行う研磨方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に凹凸の有る金属膜を有する基板を支持基体に貼り付けた研磨パッドに押し付け、研磨パッド上に金属用研磨液を供給しながら前記基板と前記支持基体とを相対的に動かすことにより、前記金属膜層膜を研磨し表面の凹凸を平坦化する研磨方法において、前記金属用研磨液にベンゾトリアゾールまたはその誘導体の少なくとも1種を含み、前記金属膜の研磨を35℃～70℃の温度範囲で行うことを特徴とする研磨方法。

【請求項2】 金属膜が銅或いは銅合金であることを特徴とする請求項1に記載の研磨方法。

【請求項3】 金属膜の研磨を40℃～60℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の研磨方法。

【請求項4】 金属用研磨液が、固体砥粒を含まない金属用研磨液であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の研磨方法。

【請求項5】 金属用研磨液が、過酸化水素、リンゴ酸、ベンゾトリアゾール、ポリアクリル酸及び水を含むことを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスの配線形成工程に用いられる研磨方法に関連し、特に埋め込み配線の形成工程において使用される研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の支持基体上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）

を加えた状態で支持基体を回し、金属用研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を金属用研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（以下エッチングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】銅合金のディッシングや研磨中の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及び保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール（BTA）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば特開平8-83780号に記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ベンゾトリアゾールの保護膜形成効果は非常に高いため、エッチング速度のみならず研磨速度をも顕著に低下させてしまう。従って、エッチング速度を十分に低下させ、且つCMPによる研磨速度を低下させないような研磨方法が望まれていた。本発明は、研磨中の温度調整により、高

いCMPによる研磨速度を維持し、エッチング速度を十分に低下させることにより、ディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする研磨方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面に凹凸の有る金属膜を有する基板を支持基体に貼り付けた研磨パッドに押し付け、研磨パッド上に金属用研磨液を供給しながら前記基板と前記支持基体とを相対的に動かすことにより、前記金属積層膜を研磨し表面の凹凸を平坦化する研磨方法において、前記金属用研磨液にベンゾトリアゾールまたはその誘導体の少なくとも1種を含み、前記金属膜の研磨を35℃～70℃の温度範囲で行うことを特徴とする。本発明は、埋め込み配線形成のための研磨方法として、銅および銅合金の研磨にベンゾトリアゾール類を含む金属用研磨液を使用した場合に、高温で研磨すると室温で研磨した場合に比べて、研磨速度が大きくなるにも関わらず、エッチング速度の増加は僅かであり、研磨速度／エッチング速度の比率が大きくなることを見出したものである。これにより研磨速度の向上およびディッシングの抑制が可能になり、生産性の向上と信頼性の向上を併せて達成することができる。本発明では、金属膜が銅または銅合金であると好ましく、金属膜の研磨を40℃～60℃の温度範囲で行うことが好ましい。そして、金属用研磨液が、固体砥粒を含まない金属用研磨液であることが好ましく、金属用研磨液は、過酸化水素、リンゴ酸、ベンゾトリアゾール、ポリアクリル酸及び水を含むことが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては、表面に凹部を有する絶縁膜を形成した基板の上に、金属膜を形成・充填する。この基板を本発明による研磨方法でCMPすると、基板の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の研磨方法は、支持基体に貼り付けた研磨パッド上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨パッドに押圧した状態で支持基体と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨パッドを貼り付けた定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。本発明では研磨液中にベンゾトリアゾールまたはベンゾトリアゾール誘導体（以下ベンゾトリアゾール類という）、例えばベンゾトリアゾールのベンゼン環の一つの水素原子をメチル基で置換したもの（トリルトリアゾール）もしくはカルボキシル基等で置換したもの（ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸、そのメチル、エチル、プロピル、ブチル及びオクチルエステル）を添加する。これらの中でベンゾトリアゾ

ールが高い研磨速度と、低いエッチング速度を両立する材料として好ましい。本発明を適用する金属膜としては、ベンゾトリアゾール類による防食効果が大きい銅、銅合金から選ばれた一種を含む積層膜であると好ましい。銅または銅合金の研磨速度は研磨温度の上昇により増加する。これは銅または銅合金の研磨に寄与する化学的作用が大きいためと考えられる。一方銅または銅合金のエッチング速度も増加するが、温度上昇に伴うエッチング速度増加の傾きは研磨速度増加の傾きより小さいため、研磨中の基板温度を増加させることにより研磨速度／エッチング速度比を向上させることができる。この効果は35℃以上から観察され40℃以上で顕著に現れる。一方、高温で研磨を行うと研磨パッドの劣化が大きくなるため、研磨装置を安定に稼働させるためには70℃以下で研磨を行うことが必要であり、より好ましくは60℃以下である。研磨温度上昇に伴う研磨速度／エッチング速度比の増加現象は保護膜形成剤にベンゾトリアゾールおよびその誘導体を使用、被研磨金属膜にベンゾトリアゾール類による防食効果の高い銅または銅合金を使用した場合に顕著に現れる。研磨中の基板温度の制御は研磨定盤の温度調節により行うことができる。研磨定盤中に温度調節用のパイプを形成し、パイプ中に温水を流すこと、または研磨定盤中に埋め込んだシースヒータに通電すること等により研磨定盤を任意の温度に調整可能である。研磨中に発生する研磨傷を抑制し信頼性を向上させるためには、研磨砥粒を含まない研磨液が有効である。砥粒を含まない研磨液は、固体砥粒による機械的な研磨作用が減少するため研磨速度が低下するが、高硬度の研磨パッドと組み合わせて研磨を行うことにより、一定の研磨速度を維持しながら研磨傷の少ない研磨が可能にすることができる。固体砥粒を含まない研磨液を使用した場合には、固体砥粒を含む研磨液に比べて研磨温度上昇に伴う研磨速度／エッチング速度比の増加は顕著に現れる。このため固体砥粒を含まない研磨液の場合、研磨温度を上昇させることが特に有効である。ここで、砥粒を含まない研磨液とは固体砥粒の濃度が1重量%以下の金属用研磨液である固体砥粒を含まない金属用研磨液としては、スループットを向上させるため、銅及び銅合金の研磨速度が大きいことが望ましく、過酸化水素、リンゴ酸、ベンゾトリアゾール、ポリアクリル酸を含む金属用研磨液であることが好ましい。本金属用研磨液は固体砥粒を含まなくても150nm/min以上の研磨速度が得られる。研磨条件には特に制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の回転数が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨パッドへの押し付け圧力は9.8～98KPa（100～1000gf/cm²）であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9.8～49KPa（100～500gf/cm²）であることがより好ましい。研磨して

いる間、研磨パッドには金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に金属用研磨液で覆われていることが好ましい。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

(実施例1～3及び比較例1～2)

(研磨液の作製方法) DL-リンゴ酸1.5g、ポリアクリル酸0.5g、ベンゾトリアゾール2gを水696gに加えて溶解し、過酸化水素水(試薬特級、30%水溶液)300gを加えて得られたものを金属用研磨液Aとした。テトラエトキシシランのアンモニア溶液中での加水分解により作製した平均粒径80nmのコロイダルシリカ10g、DL-リンゴ酸1.5g、ポリアクリル酸0.5g、ベンゾトリアゾール2g、水686gに加えて溶解し、過酸化水素水(試薬特級、30%水溶液)300gを加えて得られたものを金属用研磨液Bとした。実施例1～3、比較例1～2では表1に記した研磨温度で、上記の金属用研磨液を用いてCMPした。

【0013】(研磨条件)

基板：厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力：20.6KPa(210g/cm²)

基板と研磨定盤との相対速度：36m/min

研磨温度：研磨パッド表面の温度を赤外線温度計で測定した。

(研磨品の評価) CMPによる研磨速度：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：攪拌(100rpm)した研磨液への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチングの測定温度は研磨温度と同じ温度で測定した。

ディッシング量：絶縁膜中に深さ0.5μmの溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板についても基体として用いてCMPを行い、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。

【0014】実施例1～3、比較例1～2における、CMPによる研磨速度、エッチング速度、ディッシング量を表1に示した。

【0015】

【表1】

項目	金属用 研磨液	研磨温 度(°C)	CMPによる研 磨速度 (nm/min)	エッチング速 度 (nm/min)	ディッシン グ量 (nm)
実施例1	A	40	20	15	40
実施例2	A	50	30	17	35
実施例3	B	50	40	17	120
比較例1	A	20	10	12	50
比較例2	A	20	30	12	120

【0016】実施例1～2は、固体砥粒を含まない金属用研磨液Aを使用した場合の、研磨温度を上昇させた場合の結果で、室温で研磨した比較例1と比べて研磨速度が1.5～1.8倍に増加していることが分かる。一方、比較例1と比べエッチング速度は増加するが、研磨速度/エッチング速度比は減少しており、ディッシング量も減少していることが分かる。実施例3は、固体砥粒を含む金属用研磨液Bを使用した場合の、研磨温度を上昇させた場合の結果で、室温で研磨した比較例2と比べて研磨速度が1.4倍に増加していることが分かる。一方、比較例2と比べエッチング速度は増加するが、研磨

速度も増加するため研磨速度/エッチング速度比は同等であり、ディッシング量も同等であることが分かる。

【0017】

【発明の効果】本発明の研磨方法は、銅或いは銅合金の研磨にベンゾトリアゾール類を含む金属用研磨液を使用し、高温で研磨することにより、研磨速度/エッチング速度比を増加させ、ディッシングを生じることなく銅或いは銅合金層の均一な研磨を可能にすることができる。これによって信頼性の高い埋め込み配線パターンを形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 内田 剛
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
(72)発明者 寺崎 裕樹
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72)発明者 五十嵐 明子
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
Fターム(参考) 3C058 AA01 AA07 CA01 CA05 CB03
DA02 DA12